

PRODUCTION OF TRANSPARENT CONDUCTIVE MEMBRANE LAMINATE

Patent Number: JP10278159

Publication date: 1998-10-20

Inventor(s): KOIKE KATSUHIKO; YAMAZAKI FUMIHARU; OKAMURA TOMOYUKI; FUKUDA SHIN

Applicant(s):: MITSUI CHEM INC

Requested Patent: ☐ JP10278159

Application Number: JP19970089527 19970408

Priority Number (s):

IPC Classification: B32B7/02 ; B32B7/02 ; B32B9/00 ; B32B15/08 ; C08J7/00 ; G02B1/10 ; H01B5/14 ; H01B13/00

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a transparent conductive membrane laminate low in surface resistance and high in light transmissivity.

SOLUTION: A transparent conductive membrane laminate wherein at least a transparent high refractive index membrane layer (a) and a metal membrane layer (b) are provided on a transparent substrate (A) so that a laminated unit of b/a from the side of the substrate is provided as at least one unit is heat-treated not only to lower surface resistance but also to raise light transmissivity.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-278159

(43)公開日 平成10年(1998)10月20日

(51)Int.Cl.⁹

識別記号

F I

B 3 2 B 7/02

1 0 4

B 3 2 B 7/02

1 0 4

1 0 3

1 0 3

9/00

9/00

A

15/08

15/08

P

C 0 8 J 7/00

3 0 1

C 0 8 J 7/00

3 0 1

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-89527

(22)出願日

平成9年(1997)4月8日

(71)出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 小池 勝彦

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72)発明者 山▲崎▼ 文晴

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72)発明者 岡村 友之

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 透明導電性薄膜積層体の製造方法

(57)【要約】

【解決手段】 透明な基体 (A) 上に、少なくとも、透明高屈折率薄膜層 (a)、金属薄膜層 (b) を、基体 (A) 側から b/a なる積層単位を少なくとも1単位有する透明導電性薄膜積層体を、加熱処理し、面抵抗を低下させ、光線透過率を上昇させることを特徴とする、面抵抗が低く、光線透過率が高い透明導電性薄膜積層体の製造方法。

【効果】 本発明によれば、面抵抗が低く、光線透過率が高い透明導電性薄膜積層体の製造方法を提供できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明な基体(A)上に、少なくとも、透明高屈折率薄膜層(a)、金属薄膜層(b)を、基体(A)側から b/a なる積層単位を少なくとも1単位有する透明導電性薄膜積層体を、加熱処理し、面抵抗を低下させ、光線透過率を上昇させることを特徴とする、面抵抗が低く、光線透過率が高い透明導電性薄膜積層体の製造方法。

【請求項2】 金属薄膜層(b)が、銀、金、銅、パラジウム及び白金の群から選ばれた純金属または2種以上の金属の合金であることを特徴とする請求項1に記載の透明導電性薄膜積層体の製造方法。

【請求項3】 透明高屈折率薄膜層(a)が、実質的に、インジウムとスズとの酸化物、酸化チタンまたは酸化亜鉛からなる請求項1または2に記載の透明導電性薄膜積層体の製造方法。

【請求項4】 加熱処理の温度が 100°C 以上である請求項1～3のいずれかに記載の透明導電性薄膜積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、面抵抗が低く、光線透過率が高い透明導電性薄膜積層体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 透明導電性薄膜は、透明であるにもかかわらず導電性を有する薄膜であり、用途が幅広い。その代表例は、インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜(ITO薄膜)であり、現在、液晶ディスプレイ、エレクトロルミネッセンス(EL)ディスプレイ、プラズマディスプレイ等の表示パネルの透明電極として広く用いられている。

【0003】 最近、ニーズが非常に高まっている、表示パネルの大型化及び携帯化を実現するためには表示素子の高輝度化及び低消費電力化が必要である。この目的のために、従来に比較して、可視光透過率が高く、低抵抗である透明導電性薄膜が求められている。特に、最近ようやく実用化され始めた、有機EL素子やフィールドエミッション素子に対しては、低抵抗かつ高可視光透過性を持つ透明導電性薄膜は、特に有用である。また、最近では、OA機器の普及により秀明な電磁波遮断用として、低抵抗かつ高可視光透過性を持つような透明導電性薄膜のニーズが高まりつつある。

【0004】 高屈折率透明薄膜と金属薄膜とを積層することによってなる透明導電性薄膜積層体は、用いる薄膜の種類及び膜厚を選ぶことによって、光学特性及び電気特性を自由に变化させることができ、用途に応じて最適な光学特性及び電気特性を持つように設計することができるという点で大変優れた透明導電性薄膜であるといえる。例えば、各薄膜の材料および厚さを最適化する事に

よって、高可視光透過性を持ち、かつ低抵抗である透明導電性薄膜積層体となることも知られている。

【0005】 透明導電性薄膜を支持するための基体としてはガラス板が用いられるのが一般的である。一方、現在ガラスを高分子形成体に代替する検討が盛んに行われている。高分子成形物がガラス板に比較して優れている点は、より薄くできる、軽い、曲げることが容易にできる、割れない等である。ところが、基体に高分子形成体を用いる場合は、基体自体の耐熱性による制約があるため、十分な電気特性及び光学特性を得ることができない場合が多い。例えば、ITO薄膜を形成する場合、比抵抗を低下させるために、 200°C 以上の条件の下で加熱成膜が行われたり、成膜後の熱処理が行われたりする。しかし、基体に高分子形成体を用いた場合、 200°C 以上の加熱は不可能である場合が多く、ガラス基板上にITO薄膜を形成する場合に比較して、選られうる電気特性及び可視光透過性は劣るのである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 高屈折率透明薄膜層と金属薄膜層を透明な基体上に積層してなる、透明導電性薄膜積層体の導電性を決定する要因は、金属薄膜層の抵抗値である。例えば、金属薄膜層に銀を用い、その厚さを 10nm 程度とする場合には、銀の比抵抗が、 $1.59 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})$ 程度であることを考慮すると、 $2 (\Omega/\square)$ 程度の面抵抗を持つことが期待される。しかし、実際に得られる値は、この期待される値と大きくかけ離れているのが実状であった。

【0007】 具体的には、透明高屈折率薄膜層(a)にITO、金属薄膜層(b)に銀を用いて、透明な基体(A)上に $A/a/b/a$ なる順に積層してなる透明導電性薄膜積層体を形成した場合(膜厚をそれぞれ $a:40\text{nm}$ 、 $b:10\text{nm}$ 、 $a:40\text{nm}$ 程度、ITOの比抵抗が最小になるような条件)、面抵抗 $2\Omega/\square$ 以下、可視光透過率 90% 以上の特性を持つことが期待される。しかし、実際に形成される透明導電性薄膜積層体の面抵抗は、 $6\Omega/\square$ 程度、可視光透過率は、 88% 程度であった。

【0008】 ターゲットに金属を用いる酸素反応性スパッタリング法でITO薄膜層を形成した場合には、形成される透明導電性薄膜積層体の面抵抗が、さらに著しく大きく、可視光透過率が、さらに著しく低くなってしまいうのが実状であった。具体的には、上記のような透明導電性薄膜積層体において、面抵抗 $12\Omega/\square$ 程度、可視光透過率 80% 程度であった。

【0009】

【課題を開発するための手段】 本発明者らは上記の問題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、透明高屈折率薄膜層と金属薄膜層を積層してなる透明導電性薄膜積層体は、積層後にある一定以上の温度条件下で加熱処理される事により、著しく、面抵抗が低下し、透過率が上昇

することを見出し、本発明に至った。

【0010】すなわち本発明は、(1) 透明な基体 (A) 上に、少なくとも、透明高屈折率薄膜層 (a)、金属薄膜層 (b) を、基体 (A) 側から b/a なる積層単位を少なくとも1単位有する透明導電性薄膜積層体を、加熱処理し、面抵抗を低下させ、光線透過率を上昇させることを特徴とする、面抵抗が低く、光線透過率が高い透明導電性薄膜積層体の製造方法、(2) 金属薄膜層 (b) が、銀、金、銅、パラジウム及び白金の群から選ばれた純金属または2種以上の金属の合金であることを特徴とする (1) に記載の透明導電性薄膜積層体の製造方法、(3) 透明高屈折率薄膜層 (a) が、実質的に、インジウムとスズとの酸化物、酸化チタンまたは酸化亜鉛からなる (1) または (2) に記載の透明導電性薄膜積層体の製造方法、(4) 加熱処理の温度が100℃以上である (1) ~ (3) のいずれかに記載の透明導電性薄膜積層体の製造方法に関するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明における透明導電性薄膜積層体の製造方法は、透明な基体 (A) 上に、少なくとも、透明高屈折率薄膜層 (a)、金属薄膜層 (b) を、基体 (A) 側から b/a なる積層単位を少なくとも1単位有する透明導電性薄膜積層体を、加熱処理することを特徴とするものであり、従来の製造方法に比較して、面抵抗が著しく低く、光線透過性が著しく高い透明導電性薄膜積層体を製造することができる。

【0012】本発明の透明導電性薄膜積層体の積層構成は、透明な基体 (A) 上に、透明高屈折率薄膜層

(a)、金属薄膜層 (b) を、b/a の積層単位を少なくとも一単位有すればよい。ここで積層単位とは、金属薄膜 (b) 上において基体 (A) とは反対側の面に高屈折率薄膜層 (a) が直接積層された構成のことである。なお、上記構成の他に、該薄膜層と基体との間や他の薄膜層との間に、密着力を高めるための中間層等を含んでもよい。

【0013】本発明を添付図面でもって説明する。図1は、本発明によって製造される透明導電性薄膜積層体の一例を示す断面図である。図1に示した透明導電性薄膜積層体は、ガラスまたは高分子成形体からなる透明な基体 (A) 30上に金属薄膜層 (b) 20、さらにその上に透明高屈折率薄膜層 (a) 10が積層されており、加熱処理することによって製造される。ここで透明高屈折率薄膜層 (a) は、単層または2種以上の透明高屈折率薄膜層の積層体であっても、また、金属薄膜層 (b) は、単層または2種以上の金属薄膜層の積層体であってもよい。

【0014】本発明の効果が得られる透明導電性薄膜積層体の他の積層構造の一例を具体的にあげると、図2に示すような、透明な基体 (A) 30上に、透明高屈折率薄膜層 (a) 10、金属薄膜層 (b) 20、透明高屈折

率薄膜層 (a) 10を、積層構造 A/a/b/a とした透明導電性積層体があげられる。また、積層構造 A/b/a/b、積層構造 A/b/a/b/a (図3)、積層構造 A/a/b/a/b/a (図4)、積層構造 A/b/a/b/a/b/a (図5)、積層構造 A/a/b/a/b/a/b/a (図6)、積層構造 A/b/a/b/a/b/a/b/a (図7)、積層構造 A/a/b/a/b/a/b/a/b/a (図8) 等であり、積層構造中に、b/a の積層単位を少なくとも一つ含めばよい。

ここで積層単位とは、金属薄膜上において基体 (A) とは反対側の面に高屈折率薄膜層を直接積層したものである。

【0015】本発明において用いられる透明高屈折率薄膜層 (a) の材料としては、できるだけ透明性に優れたものであることが好ましい。ここで、透明性に優れるとは、膜厚100nm程度の薄膜を形成したときに、その薄膜の波長400~700nmの光に対する透過率が60%以上であることを指す。また、高屈折率とは、550nmの光に対する屈折率が、1.4以上の材料であり、これらには、用途によって、不純物を混入させてもよい。以下、それらを例示する。

【0016】本発明では、透明高屈折率薄膜層 (a) の材料として、透明高屈折率酸化物を用いることがもっとも好ましく、次のようなものがあげられる。インジウムとスズとの酸化物 (ITO)、カドミウムとスズとの酸化物 (CTO)、酸化アルミニウム (Al₂O₃)、酸化亜鉛 (ZnO₂)、亜鉛とアルミニウムとの酸化物 (AZO)、酸化マグネシウム (MgO)、酸化トリウム (ThO₂)、酸化スズ (SnO₂)、酸化ランタン (LaO₂)、酸化シリコン (SiO₂)、酸化インジウム (In₂O₃)、酸化ニオブ (Nb₂O₃)、酸化アンチモン (Sb₂O₃)、酸化ジルコニウム (ZrO₂)、酸化セシウム (CeO₂)、酸化チタン (TiO₂)、酸化ビスマス (BiO₂) 等である。また、透明高屈折率硫化物を用いても良い。具体的に例示すると、硫化亜鉛 (ZnS)、硫化カドミウム (CdS)、硫化アンチモン (Sb₂S₃) 等があげられる。

【0017】上記した透明高屈折率材料の中でも、ITO、TiO₂、ZnOが特に好ましい。ITO及びZnO₂は、導電性を持つ上に、可視領域における屈折率が、2.0程度と高く、さらに可視領域にほとんど吸収を持たない。ITOの原子組成に特に制限はなく、通常、ITO全体に対する酸化スズの割合は、1~60重量%である。TiO₂は、絶縁物であり、可視領域にわずかな吸収を持つが、可視光に対する屈折率が2.3程度と大きい。

【0018】本発明で用いられる透明高屈折率薄膜層 (a) の膜厚は、10~200nm程度である。また、積層体の積層構造中に透明高屈折率薄膜層 (a) を2層以上含む場合、各透明高屈折率薄膜層 (a) の構成材

料、膜厚、成膜条件は、それぞれ異なってもよい。

【0019】本発明において用いられる金属薄膜層

(b) の材料としては、できるだけ電気伝導性の良い材料が好ましく、銀、金、銅、パラジウム及び白金またはそれらの合金が用いられる。中でも銀は、比抵抗が、 $1.59 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})$ であり、あらゆる材料の中で最も電気伝導性に優れる上に、薄膜の可視光線透過率が優れるため、最も好適に用いられる。但し、銀は、薄膜とした時に安定性を欠き、硫化や塩素化を受け易いという問題を持っている。この為、安定性を増すために、銀の代わりに、銀と金の合金、銀と銅の合金、銀とパラジウムの合金または銀と白金の合金等を用いてもよい。銀合金の原子組成に特に制限はなく、通常、銀合金全体に対するその他の金属の含有割合は、0.01~60重量%である。銅は、薄膜の可視光透過性が、銀に比較して劣るが、比抵抗が、 $1.67 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})$ であり、銀に次いで電気伝導性に非常に優れているため、本発明における金属薄膜層に好適に利用することができる。金も銅と同じように薄膜の可視光線透過率が銀に劣るが、比抵抗が、 $2.35 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})$ と銀、銅に次いで電気伝導性に優れるため、本発明における金属薄膜層として好適に利用することができる。

【0020】本発明で用いられる金属薄膜層 (b) の膜厚は、5~50 nm 程度である。また、積層体の積層構造中に金属薄膜層 (b) を2層以上含む場合、各金属薄膜層 (b) の構成材料、膜厚、成膜条件は、それぞれ異なってもよい。本発明において用いられる透明な基体 (A) は、可視光の領域で透明であり、100℃の耐熱性を持てば、特に制限されない。しかし、短時間で本発明の効果を得るためには、150℃以上の耐熱性を有する基体を用いることがより好ましい。具体的には、ガラスと高分子成形体が好適に使用できる。ガラスを用いた場合は、加熱処理温度を150℃以上にあげても問題がないが、高分子成形体を用いた場合には、耐熱性に限界があるので加熱処理温度に注意を要する。

【0021】好ましい高分子成形体材料を例示すれば、ポリイミド、ポリスルホン (PSF)、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリメチレンメタクリレート (PMM A)、ポリカーボネート (PC)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリプロピレン (PP) 等が挙げられる。ポリイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンは、150℃以上の耐熱性を有するので特に好適に用いることができる。また、それ以外の高分子成形体に関しても、耐熱性制限温度以下での加熱処理によっても加熱処理時間を長くすることによって本発明の効果を得ることができるので何ら問題はない。

【0022】これら高分子成形体は透明導電層を形成する面がある程度平滑であれば、板状であってもフィルム状であってもよい。板状の高分子成形体は機械的強度に

優れている上に、透明導電層表面を他物質に接触させることなく形成することができるため、著しく平面均一性のある透明導電性薄膜層を形成することができ、ディスプレイ等、機械的強度および平面均一性が求められる用途向けには好適に用いられる。

【0023】高分子フィルムは可撓性を有しており透明導電層をロールツロール法で連続的に形成することができるため、これを使用した場合には効率よく透明導電性薄膜積層体を生産でき、好適に使用できる。この場合フィルムの厚さは通常10~250 μm のものが用いられる。フィルムの厚さが10 μm 未満では、基材としての機械的強度に不足し、250 μm を超えると可撓性が不足するためフィルムをロールで巻きとって利用するのに適さない。

【0024】これらガラスまたは高分子成形体には、その表面に予めスパッタリング処理、コロナ処理、火炎処理、紫外線照射、電子線照射などのエッチング処理や、下塗り処理を施してこの上に形成される薄膜層の上記成形体に対する密着性を向上させる処理を施してもよい。また、薄膜層を成膜する前に、必要に応じて溶剤洗浄や超音波洗浄などの防塵処理を施してもよい。

【0025】なお、本発明のように別種の元素からなる薄膜層を積層した場合、その界面は明確に区別されるものではなく、通常相互拡散を生じている。しかしながら、そのような相互拡散が生じて、それは通常性能には影響しない範囲である。また、該薄膜層と基体との間または積層単位間に密着力を高めるために、適当な中間層をに含んでもいてもよい。また、ガスバリアー性を向上させるために、性能を損なわない範囲で、ガスバリアー層を形成してもよい。ガスバリアー層を形成し得る場所としては、積層体導電面上、積層体中の積層単位間、積層体を形成する主面とは逆側の基体面上である。さらに、耐擦傷性を向上させるために、性能を損なわない範囲で、適当なハードコート層を含んでもよい。ハードコート層を形成し得る位置としては、積層体導電面上、積層体の主面とは逆側の基体上である。

【0026】本発明において、金属薄膜層の形成には、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法等の従来公知の手法によればよい。なかでも、真空蒸着法またはスパッタリング法が、好適に用いられる。真空蒸着法では、所望の金属を蒸着源として使用し、抵抗加熱、電子ビーム加熱等により、加熱蒸着させることで、簡便に金属薄膜層を形成することができる。また、スパッタリング法を用いる場合は、ターゲットに所望の金属材料を用いて、スパッタリングガスにアルゴン、ネオン等の不活性ガスを使用し、直流スパッタリング法や高周波スパッタリング法を用いて金属薄膜層を形成することができる。成膜速度を上昇させるために、直流マグネトロンスパッタリング法や高周波マグネトロンスパッタリング法が用いられることも多い。

【0027】本発明において、高屈折率薄膜層の形成には、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法等の従来公知の手法によればよい。なかでも、イオンプレーティング法または反応性スパッタリング法が好適に用いられる。イオンプレーティング法では、反応ガスプラズマ中で所望の金属または焼結体を抵抗加熱、電子ビーム加熱等により真空蒸着を行う。反応性スパッタリング法では、ターゲットに所望の金属または焼結体を使用し、反応性スパッタリングガスにアルゴン、ネオン等の不活性ガスを用いてスパッタリングを行う。例えば、ITO薄膜を形成する場合には、スパッタリングターゲットにインジウムとスズとの酸化物を用いて、酸素ガス中で直流マグネトロンスパッタリングを行う。

【0028】本発明における加熱処理は、周辺存在気体の透明性導電性薄膜積層体及び基体との反応及びそれらへの侵入を防ぐ意味で、減圧下で行われることが望ましいが、大気圧下及び加圧下で行われても特に問題はない。加圧または大気圧条件の下で処理を行う場合、加熱処理雰囲気中には、適当な気体を含んでいても良い。ここで適当な気体とは、加熱処理の前後で加熱処理の効果を増大させる気体、加熱処理の前後でその効果を全く影響を及ぼさない気体、加熱処理の前後でその効果を減少させるが、処理後の透明導電性薄膜積層体の特性が、使用上なら問題ない気体である。このような気体を具体的に例示すると、空気、乾燥空気、水蒸気、水素、酸素、二酸化炭素、一酸化炭素、メタン、エタン、プロパン、ヘプタン、窒素、アンモニア、ヘリウム、アルゴン、クリプトン、キセノン等である。

【0029】加熱処理の温度及び時間は、基体の熱耐久性及び透明導電性薄膜積層体の要求特性に応じて決定すればよい。加熱処理の温度は、100℃以上であれば、本発明の効果をj得るためには特に問題はない。但し、加熱処理の温度が130℃程度の場合、効果をj得るために48h程度の時間を必要とするため、実用面では、あまり好ましくない。加熱処理の温度150℃以上であれば、20分程度で本発明の効果をj得ることができるため、より好ましい。なお、加熱処理の温度の上限としては、用いる基体の耐熱性制限温度以下である。

【0030】上記の方法により形成した透明導電性薄膜層の原子組成は、蛍光X線分析、EPMA、荷電粒子励起X線分析法(PIXE)、オージェ電子分光法(AES)、ラザフォード後方散乱法(RBS)、X線光電子分光(XPS)、真空紫外光電子分光(UPS)、赤外吸収分光法、ラマン分光法、2次イオン質量分析法(SIMS)、低エネルギーイオン散乱分光法(ISS)等により測定できる。また膜中の原子組成及び膜厚は、2次イオン質量分析、オージェ電子分光の深さ方向測定により調べることができる。

【0031】なお、本発明における現象を説明するための、一つの考え方として、次のようなものがある。例え

ば、透明高屈折率薄膜層に酸化物を用いた場合に、面抵抗値および可視光透過率が、期待される値と大きくかけ離れてしまう原因として、金属薄膜層における金属酸化物の存在が考えられる。透明高屈折率薄膜層は、一般的にスパッタリング法で成膜されるが、この場合、酸素反応性スパッタ法が用いられる。金属薄膜層上への透明高屈折率薄膜層成膜の際に、金属薄膜層中の金属の多くが、反応性スパッタ酸素ガスにより酸化され、金属酸化物として存在している点が、透過率の低下及び抵抗値の上昇を引き起こす原因になっていると考えられる。本発明においては、加熱処理により、金属薄膜層に存在する金属酸化物の還元を促し、ほとんど酸化物を含まない、金属薄膜層を形成することができると考えられる。

【0032】その一例が、透明な基体(A)上に、ITO薄膜層(a)及び銀からなる金属薄膜層(b)をA/b/aなる順に積層してなる透明導電性薄膜積層体である。酸素反応性スパッタリング法によってITO層

(a)を金属薄膜層(b)上に積層する際に、酸素イオンが、銀からなる金属薄膜層(b)に衝突し、金属薄膜層表面の原子を酸化するため、金属薄膜層(b)には多くの酸化銀を含む。この透明導電性薄膜積層体を130℃以上の条件下において熱処理することによって、短時間で酸化銀が還元され金属薄膜層(b)にほとんど酸化銀を含まない透明導電性薄膜積層体が製造されるのである。

【0033】本発明の効果は、透明高屈折率薄膜層成膜雰囲気中に、より多くの酸素を含む場合、顕著に現れると考えられる。実際、ITO層(a)を高酸素濃度雰囲気条件下において形成した場合ほど、本発明の効果は顕著に現れる。ここで高酸素濃度雰囲気とは、形成されるITOの比抵抗が最小になるような酸素濃度よりも高い濃度のことをいうのである。

【0034】酸化銀は、2種類存在する。1種類は、酸化銀(I)(Ag₂O)である。暗褐色の立方晶系結晶であり、赤銅鉱型構造をとる。ギブスエネルギーは、-11.2 kJ mol⁻¹であり、160℃以上に加熱すると分解し、酸素を放出する。もう一種類は、酸化銀(II)(AgO)であり、灰黒色の単斜晶系結晶であるが、実体はAg^I Ag^{III} O₂である。Ag^{III}には4個のOが平面上に配位し、Ag^Iには二個のOが直線状に配位している。100℃以上では、銀と酸素に分解する。銀の原子価は、通常一価の化合物を生ずる。酸化銀の場合は、酸化銀(I)(Ag₂O)を生じる。酸化銀(II)(AgO)は、銀または酸化銀(I)を陽極処理するか、硝酸銀を苛性カリ及び過硫酸カリと反応させて作る。本発明において、対象とする酸化銀は、本発明の効果が、加熱温度160℃以上の条件の元で顕著に現れることを考慮すると、酸化銀(I)であると予想される。

【0035】

【実施例】次に、本発明を実施例により具体的に説明する。

(実施例1) 透明な基体(A)に、ガラス〔松浪(株)製マイクロスライドガラス 厚さ0.8~1.0mm〕を使用し、その一方の主面に、以下の形成条件により、インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(a)〔40nm〕、銀薄膜層(b)〔10nm〕をA/a/b/aなる順に積層し、透明導電性薄膜積層体を形成した。その後、加熱処理を施しながら、加熱前との電気特性及び光学特性の違いを調べた。

【0036】○形成方法

(1) インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(a)

- ・手法：直流マグネトロンスパッタリング法
- ・ターゲット： In_2O_3 、 SnO_2 (重量比80:20) 焼結体
- ・スパッタリングガス：アルゴン酸素混合ガス〔全圧(アルゴン及び酸素)0.6Pa、酸素ガス分圧0.018Pa〕

- ・スパッタリング電力：130W
- ・成膜速度：14.5nm/min

(2) 銀薄膜層(b)

- ・手法：直流マグネトロンスパッタリング法
- ・ターゲット：銀(純度99.9%)
- ・スパッタリングガス：アルゴンガス〔圧力0.6Pa〕
- ・スパッタリング電力：100W
- ・成膜速度：38.0nm/min

○加熱処理

- ・加熱雰囲気：大気
- ・加熱圧力：常圧
- ・加熱温度：100~180℃の範囲で10℃毎
- ・加熱時間：各温度においてそれぞれ20分間保持

【0037】○電気特性評価

四端子法により面抵抗(Ω/\square)を測定した。

○光学特性評価

日立製作所製、分光光度計U-3400を用い全光線透過率を測定した。表には550nmにおける値を示した。

【0038】以上の結果を図9に掲げる。図9からわかるように透明導電性薄膜積層体の加熱処理による面抵抗低下、可視光透過率上昇の効果は、加熱処理温度100℃程度付近から現れる。加熱処理温度を上昇させるに従い、その効果は、徐々に大きくなり、160℃以上で最大になる。

【0039】(実施例2)以下の点以外は、実施例1と同じ条件で透明導電性薄膜積層体を形成し、180℃の温度条件下で20分間加熱処理を施した。加熱処理の前後で電気特性及び光学特性を比較した。

インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(a)形成

条件

- ・スパッタリングガス：アルゴン酸素混合ガス〔全圧(アルゴン及び酸素)0.6Pa、酸素ガス分圧0.036Pa〕

- ・成膜速度：12.6nm/min

【0040】(実施例3)以下の点以外は、実施例1と同じ条件で透明導電性薄膜積層体を形成し、180℃の温度条件下で20分間加熱処理を施した。加熱処理の前後で電気特性及び光学特性を比較した。

- 10 ・銀薄膜層(b)の代わりに、銀と金の合金〔金の割合：5重量%〕を用いる。

- ・銀と金の合金の薄膜層の成膜速度：33.0nm/min

【0041】(実施例4)以下の点以外は、実施例3と同じ条件で行った。

インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(a)形成条件

- ・スパッタリングガス：アルゴン酸素混合ガス〔全圧(アルゴン及び酸素)0.6Pa、酸素ガス分圧0.036Pa〕

- 20 ・成膜速度：12.6nm/min

【0042】(実施例5)以下の点以外は、実施例3と同じ条件で行った。

- ・銀薄膜層(b)の代わりに、銀と銅の合金〔銅の割合：10重量%〕を用いる。

- ・銀と銅の合金の薄膜層の成膜速度：30.3nm/min

【0043】(実施例6)以下の点以外は、実施例5と同じ条件で行った。

- 30 インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(a)形成条件

- ・スパッタリングガス：アルゴン酸素混合ガス〔全圧(アルゴン及び酸素)0.6Pa、酸素ガス分圧0.036Pa〕

- ・成膜速度：12.6nm/min

【0044】(実施例7)以下の点以外は、実施例3と同じ条件で行った。

- ・銀薄膜層(b)の代わりに、銀とパラジウムの合金〔パラジウムの割合：5重量%〕を用いる。

- 40 ・銀とパラジウムの合金の薄膜層の成膜速度：32.0nm/min

【0045】(実施例8)以下の点以外は、実施例7と同じ条件で行った。

インジウムとスズとの酸化物からなる薄膜層(a)形成条件

- ・スパッタリングガス：アルゴン酸素混合ガス〔全圧(アルゴン及び酸素)0.6Pa、酸素ガス分圧0.036Pa〕

- ・成膜速度：12.6nm/min

- 50 以上の結果を(表1)に掲げる。但し、実施例1に関し

ては、他の実施例との比較のため、加熱処理温度180℃の場合を選択して掲げた。

* 【0046】
* 【表1】

表1

熱処理	面抵抗 (Ω/\square)		透過率 (%)	
	前	後	前	後
実施例1	5.9	4.1	88	92
実施例2	11.4	4.3	83	91
実施例3	6.8	5.3	87	90
実施例4	13.2	5.4	82	90
実施例5	13.0	7.8	78	82
実施例6	16.2	8.6	77	80
実施例7	7.5	6.6	76	80
実施例8	12.2	6.8	74	80

【0047】表1から、すべての実施例で、透明導電性薄膜積層体の面抵抗及び光線透過率は、加熱処理を行うことにより、向上していることがわかる。このことは、実施例1、3、5、7の場合のように、ITO薄膜層をITOの比抵抗が最小になるような条件の元で形成した場合に比較して、実施例2、4、6、8の場合のように、ITO薄膜層を高酸素濃度雰囲気条件下で形成した場合に顕著である。

【0048】(実施例9) 透明基体にポリエチレンテレ※

※フタレートフィルム〔帝人(株)製HSA(商標名)厚さ125 μ m〕を用いた以外は、実施例1と同様に透明導電性薄膜積層体を形成した。加熱処理の条件を加熱温度130℃、加熱時間48hにした以外は実施例1と同様に加熱処理を施し、加熱処理の前後で電気特性及び光学特性を比較した。以上の結果を表2に掲げる。

【0049】

【表2】

表2

熱処理	面抵抗 (Ω/\square)		透過率 (%)	
	前	後	前	後
実施例9	6.2	4.5	87	89

【0050】表2からわかるように、基体に高分子成形体を用いた場合にも本発明の効果をを得ることができる。

【0051】(実施例10) 透明基体(A)に、ガラス〔松浪(株)製マイクロスライドガラス 厚さ0.8~1.0mm〕を使用し、その一方の主面に、以下の形成条件により、酸化チタン薄膜層(a)〔40nm〕、銀薄膜層(b)〔10nm〕をA/b/aなる順に積層し、透明導電性薄膜積層体を形成した。その後、加熱処理を施し、加熱前後で電気特性及び光学特性を比較した。

【0052】○形成方法

(1) 酸化チタン薄膜層(a)

- ・手法：直流マグネトロンスパッタリング法
- ・ターゲット：TiO₂ 焼結体
- ・スパッタリングガス：アルゴン酸素混合ガス〔全圧(アルゴン及び酸素) 0.6Pa、酸素ガス分圧 0.

0.36Pa〕

・スパッタリング電力：130W

・成膜速度：10.3nm/min

(2) 銀薄膜層(b)

・手法：直流マグネトロンスパッタリング法

・ターゲット：銀(純度99.9%)

・スパッタリングガス：アルゴンガス〔圧力0.6Pa〕

・スパッタリング電力：100W

・成膜速度：38.0nm/min

○加熱処理

・加熱雰囲気：大気

・加熱圧力：常圧

・加熱温度：180℃

・加熱時間：20分

【0053】○電気特性評価

四端子法により面抵抗 (Ω/\square) を測定した。

○光学特性評価

日立製作所製、分光光度計U-3400を用い全光線透過率を測定した。表には550nmにおける値を示した。

【0054】(実施例11)透明基体(A)に、ガラス〔松浪(株)製マイクロライドガラス 厚さ0.8~1.0mm〕を使用し、その一方の主面に、以下の点以外は実施例10と同じ条件で、酸化亜鉛薄膜層(a)

〔40nm〕、銀薄膜層(b)〔10nm〕をA/b/10 aなる順に積層し、透明導電性薄膜積層体を形成した。

○形成方法

* (1) 酸化亜鉛薄膜層(a)

・手法: マグネトロン直流スパッタリング法

・ターゲット: ZnO_2 焼結体

・スパッタリングガス: アルゴン酸素混合ガス〔全圧(アルゴン及び酸素) 0.6Pa、酸素ガス分圧 0.036Pa〕

・スパッタリング電力: 130W

・成膜速度: 14.1nm/min

以上の結果を表3に掲げた。

【0055】

【表3】

*

表3

熱処理	面抵抗 (Ω/\square)		透過率 (%)	
	前	後	前	後
実施例10	6.4	4.5	88	93
実施例11	6.1	4.4	86	91

【0056】表3からわかるように、透明高屈折率薄膜層に TiO_2 または ZnO_2 を用いた場合にも本発明の効果を得ることができる。

【0057】

【発明の効果】本発明は、透明な基体(A)上に、少なくとも、透明高屈折率薄膜層(a)、金属薄膜層(b)を、基体(A)側からb/aなる積層単位で少なくとも1層有する透明導電性薄膜積層体を、積層後に一定の温度条件で加熱することにより、面抵抗が低く、光線透過率が高い透明導電性薄膜積層体の製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】透明導電性薄膜積層体の一例を示す断面図

【図2】透明導電性薄膜積層体の一例を示す断面図

【図3】透明導電性薄膜積層体の一例を示す断面図

【図4】透明導電性薄膜積層体の一例を示す断面図

【図5】透明導電性薄膜積層体の一例を示す断面図

【図6】透明導電性薄膜積層体の一例を示す断面図

【図7】透明導電性薄膜積層体の一例を示す断面図

【図8】透明導電性薄膜積層体の一例を示す断面図

【図9】透明導電性薄膜積層体の面抵抗及び可視光透過率の加熱処理温度の依存性を示すグラフ

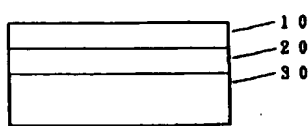
【符号の説明】

10 透明高屈折率薄膜層(a)

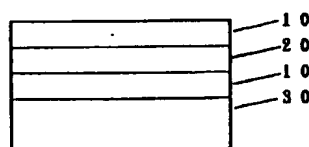
20 金属薄膜層(b)

30 透明な基体(A)

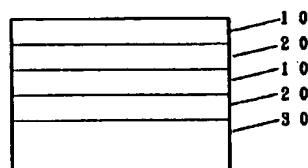
【図1】



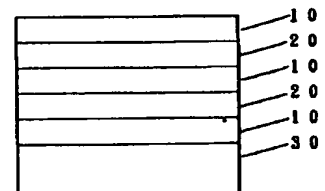
【図2】



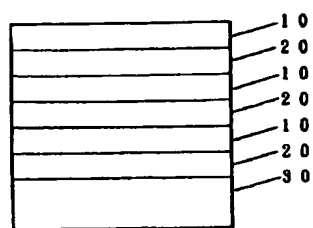
【図3】



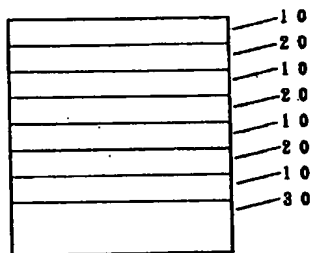
【図4】



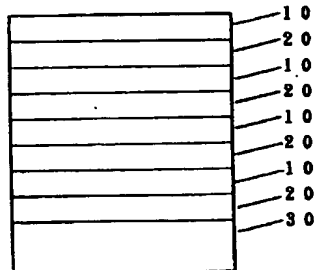
【図5】



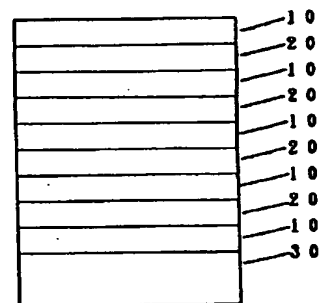
【図6】



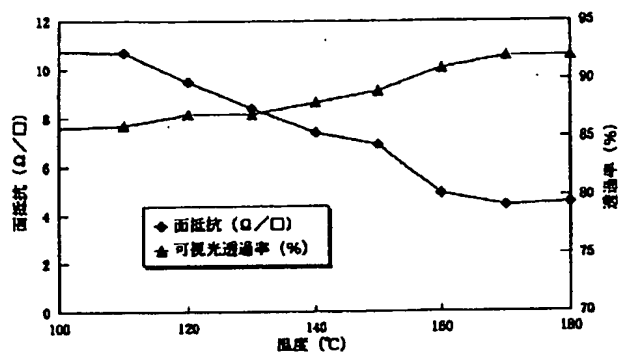
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

G 0 2 B 1/10

H 0 1 B 5/14

13/00

識別記号

5 0 3

F I

H 0 1 B 5/14

13/00

G 0 2 B 1/10

A

5 0 3 B

Z

(72) 発明者 福田 伸

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内